

1978

H. Kobler, R. Munz, Gasser Al Gasser und G. Simchen

1937

Liebigs Ann. Chem. 1978, 1937–1945

## Eine einfache Synthese von Tetraalkylammoniumsalzen mit funktionellen Anionen

Heinz Kobler<sup>1)</sup>, Rudolf Munz<sup>2)</sup>, Gasser Al Gasser<sup>3)</sup>  
und Gerhard Simchen <sup>\*)\*\*)</sup>

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 27. Juni 1978, in veränderter Form am 17. August 1978

Tetraalkylammoniumsalze 2 mit funktionellen anionischen Gruppen erhält man durch Umsetzung von Tetraalkylammonium-tetrafluoroboraten mit entsprechenden Kaliumsalzen. – Tertiäre Amine werden von Chlorameisensäure-methylester zu Trialkylmethylammoniumchloriden 3 methyliert.

### A Simple Synthesis of Tetraalkylammonium Salts with Functional Anions

Tetraalkylammonium tetrafluoroborates react with potassium salts to give corresponding tetraalkylammonium salts 2 with functional anionic groups. – Methylation of tertiary amines with methyl chloroformate affords trialkylmethylammonium chlorides 3.

Zur Einführung der Cyan-, Cyanato-, Thiocyanato- und Nitrogruppe durch  $S_N$ -Reaktionen wurden in letzter Zeit neuartige Methoden entwickelt. Flüssig-flüssig-Phasentransferkatalyse<sup>4–7)</sup> und Ionenpaarextraktion<sup>8)</sup> nutzen hierbei die Löslichkeit entsprechender Tetraalkylammoniumsalze im organischen Medium aus; in der Fest-flüssig-Phasentransferkatalyse werden durch Komplexbildung von Alkalikationen nackte Anionen erzeugt<sup>9)</sup>. Breite Anwendung findet u. a. auch die nucleophile Substitution mit Alkylcyaniden und -nitriten in dipolar-aprotischen Medien<sup>10–13)</sup>.

Uns interessierten  $S_N$ -Reaktionen mit den Salzen 2 in homogener Phase unter Anwendung aprotisch-polarer und unpolarer Lösungsmittel. Es konnte davon ausgegan-

<sup>1)</sup> Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

<sup>2)</sup> Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Brederick zum 75. Geburtstag gewidmet.

<sup>3)</sup> H. Kobler, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1973, Teil der Dissertation Univ. Stuttgart 1975.

<sup>4)</sup> R. Munz, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1975.

<sup>5)</sup> Gasser Al Gasser, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1974.

<sup>6)</sup> M. Makosza, Pure Appl. Chem. 43, 439 (1975).

<sup>7)</sup> M. Makosza in Modern Synthetic Methods, Conference Paper of the International Workshop on Modern Synthetic Methods, 1976, (R. Scheffold), Schweizerischer Chemiker-Verband.

<sup>8)</sup> J. Dockx, Synthesis, 1973, 441.

<sup>9)</sup> E. V. Dehlrow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974).

<sup>10)</sup> A. Brändström, Präparative Ion Pair Extraction, Apotekar-Societeten, Stockholm 1974.

<sup>11)</sup> G. W. Gokel und H. D. Durst, Synthesis, 1976, 168.

<sup>12)</sup> N. Kornblum, Org. React. 12, 101 (1962).

<sup>13)</sup> A. J. Parker, Adv. Org. Chem. 5, 1 (1965).

<sup>14)</sup> A. J. Parker, Chem. Rev. 69, 1 (1966).

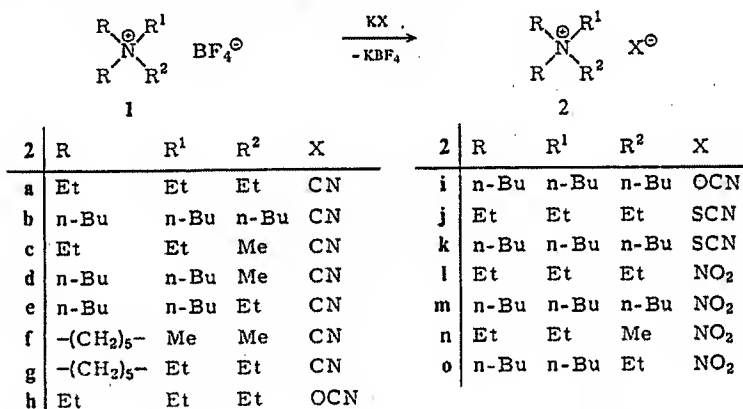
<sup>15)</sup> D. Martin, H. G. Hauthal, Dimethylsulfoxid, Akademie Verlag, Berlin 1971.

gen werden, daß diese Methode die oben erwähnten in folgender Hinsicht ergänzt und erweitert: 1) Umsetzung hydrolyseempfindlicher und mit aprotisch-dipolarer Lösungsmitteln reagierender Substrate sollte keine Probleme aufwerfen. 2) Reaktionstemperatur und Lösungsmittel sind in weiten Grenzen variierbar.

Um die Salze 2 einer breiten präparativen Anwendung zuzuführen, bestand die erste Aufgabe darin, ein einfaches, allgemeines, vom Tetraalkylammonium- und Anion unabhängiges und mit hohen Ausbeuten verbundenes Syntheseverfahren zu entwickeln.

Eine solche allgemeine Methode ist in der Anwendung von Ionenaustauschern zu sehen<sup>14)</sup>; allerdings erhält man die Salze 2 dann zunächst nur in Form verdünnter, wäßriger Lösungen. Wesentlich günstigere Darstellungsmethoden für Tetrabutyl- und Trialkylbenzylammoniumsalze dieses Typs sind dagegen mit der Ionenpaarextraktion<sup>15,16)</sup> aufgefunden worden. Ansonsten wurden bisher nur spezielle, oft kostspielige Synthesen beschrieben<sup>17-23)</sup>.

Wir fanden nun vor einiger Zeit, daß die Salze 2 höchst einfach und in beliebigen Mengen durch Umsetzung von Tetraalkylammonium-tetrafluoroboraten 1 mit entsprechenden Kaliumsalzen in Wasser oder verdünnten Alkoholen zugänglich sind<sup>1-3,24)</sup>. Nach Absaugen vom sehr schwer löslichen Kaliumtetrafluoroborat und Entfernung der Lösungsmittel, die trotz der Hygroskopizität der Salze 2 keine Probleme aufwirft, erhält man letztere meist in 90- bis 100proz. Ausbeute\*).



\*) Da die Löslichkeiten der Salze 2 von Interesse sind, wurden diese näherungsweise für einige aprotische Solventien ermittelt (Tabelle 6, Experimenteller Teil). – Die Thiocyanate 2j und k können auch aus Tetraalkylammoniumbromiden mit Kaliumthiocyanat in Aceton gewonnen werden.

<sup>14)</sup> J. Solodar, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 1, 141 (1971).

<sup>15)</sup> A. Brändström, P. Berntsson, S. Carlsson, A. Djurhuus, K. Gustavii, U. Junggren, Bo Lamm und B. Samuelsson, *Acta Chem. Scand.* 23, 2202 (1968).

<sup>16)</sup> M. Makosza und E. Bialecka, *Synth. Commun.* 6, 313 (1969).

<sup>17)</sup> D. Martin, H. Weise, H. J. Niclas und S. Rackow, *Chem. Ber.* 100, 3756 (1967).

<sup>18)</sup> C. R. M. Crosky, F. W. Bergström und G. Waitkins, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2031 (1940).

<sup>19)</sup> J. Pocker und D. N. Kevill, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4760 (1965).

<sup>20)</sup> M. M. Markowitz, *J. Org. Chem.* 22, 983 (1957).

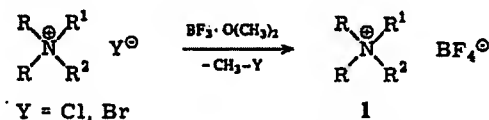
<sup>21)</sup> D. A. White und M. M. Baizer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1, 1973, 2230.

<sup>22)</sup> S. Andreades und E. W. Zahnow, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4181 (1971).

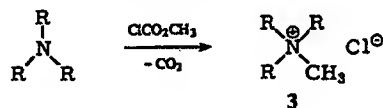
<sup>23)</sup> A. R. Norris, *Can. J. Chem.* 45, 2703 (1967).

<sup>24)</sup> G. Simchen und H. Kobler, *Synthesis*, 1975, 605.

Die Tetraalkylammonium-tetrafluoroborate 1 können zwar aus tertiären Aminen und Meerwein-Salzen gewonnen werden, ökonomischer jedoch erhält man diese auf bekannten Wegen aus Tetraalkylammoniumbromiden oder -chloriden mit Bortrifluorid-dimethylether<sup>25)</sup>.



Wegen der Reaktionsträgheit von Alkylchloriden, ausgenommen der vom Allyltyp, bereitet die Synthese von Tetraalkylammoniumchloriden häufig Schwierigkeiten. In der decarboxylativen Methylierung tertiärer Amine mit Chlorameisensäure-methylester fanden wir nun einen günstigen Zugang zu diesen Salzen 3.



Auf dieser Methode basierend können die Trialkylmethylammonium-tetrafluoroborate 1 im „Eintopfverfahren“ aus tertiären Aminen, Chlorameisensäure-methylester und Bortrifluorid-dimethylether erhalten werden.

Diese Alkylierungsreaktion ließ sich wegen der konkurrierenden  $\beta$ -Elimination nicht auf höherhomologe Chlorameisensäure-alkylester übertragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für umfangreiche, finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Tetraethyl- und Tetrabutylammoniumbromid sowie die entsprechenden Tetrafluoroborate sind Handelsprodukte (Fa. Fluka, Schweiz).

**Tetraalkylammoniumsalze 2 aus Tetraalkylammonium-tetrafluoroboraten 1.** – *Allgemeine Vorschrift:* 1 mol Tetraalkylammonium-tetrafluoroborat 1 wird in Wasser oder wässrigem Ethanol gelöst (vgl. Tabelle 1) und 1 mol Kaliumsalz in 100–130 ml Wasser innerhalb 20 min bei Raumtemp. unter Rühren zugetropft. Über Nacht wird gekühlt, vom Kaliumtetrafluoroborat abgesaugt und im Rotationsverdampfer bei Badtemp.  $\leq 50^\circ\text{C}$  zur Trockne eingedunstet. Das Rohprodukt nimmt man in 200 ml Lösungsmittel (vgl. Tabelle 1) auf, filtriert und destilliert i. Vak. erneut zur Trockene. Getrocknet wird zunächst im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid/Kaliumhydroxid und anschließend bei  $50^\circ\text{C}/\text{ca. } 0.01 \text{ Torr}$ . – Die Daten der Verbindungen 1 sind in Tabelle 1 aufgeführt. – Nahezu sämtliche Salze sind hygroscopisch.

**Tetraalkylammoniumthiocyanate aus Tetraalkylammoniumbromiden.** – *Allgemeine Vorschrift:* Zur Lösung von 0.1 mol Kaliumthiocyanat in 100 ml Aceton gibt man 0.1 mol Tetraalkyl-

<sup>25)</sup> C. M. Wheeler Jr. und R. A. Sandstedt, J. Am. Chem. Soc. 77, 2024 (1955).

Tabelle 1. Tetraalkylammoniumsalze 2 aus Tetraalkylammonium-tetrafluorboraten 1

Reaktionsansatz Edukt	Solvens	Aufarbeitung Produkt	Solvens <sup>a)</sup>	Reinausb. g	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S
1a	900 ml H <sub>2</sub> O	2a; Tetraethyl- ammonium- cyanid <sup>14,21,22)</sup>	200 ml EtOH	148.3	95	240	2060 (CN)	Ber. 69.20 Gef. 68.45	12.92 13.08	17.96 16.38	—
1b	3000 ml 50proz. EtOH	2b; Tetraethyl- ammonium- cyanid <sup>8,15,23)</sup>	200 ml THF	252.2	94	92–93	2060 (CN)	Ber. 76.04 Gef. 75.80	13.52 13.32	10.43 10.54	—
1c	130 ml H <sub>2</sub> O	2c; Triethylmethyl- ammoniumcyanid	200 ml EtOH	136.5	96	215–220	2070 (CN)	Ber. 67.55 Gef. 66.93	12.76 12.80	19.70 19.43	—
1d	2600 ml 50proz. EtOH	2d; Tributylmethyl- ammoniumcyanid	300 ml EtOH	212.6	94	78–81	2060 (CN)	Ber. 74.34 Gef. 73.62	13.61 13.72	12.39 11.89	—
1e	800 ml 60proz. EtOH	2e; Tributylethyl- ammoniumcyanid	300 ml EtOH	194.5	81	60	2070 (CN)	Ber. 75.00 Gef. 74.35	13.44 13.42	11.66 11.63	—
1f	200 ml H <sub>2</sub> O	2f; <i>N,N</i> -Dimethyl- piperidinium- cyanid	300 ml EtOH	133.2	95	215	2060 (CN)	Ber. 68.53 Gef. 67.96	11.50 11.74	19.98 19.46	—
1g	700 ml 60proz. EtOH	2g; <i>N,N</i> -Diethyl- piperidinium- cyanid	300 ml EtOH	161.5	96	274	2060 (CN)	Ber. 71.36 Gef. 70.86	11.98 12.24	16.65 16.32	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Reaktionsansatz Edukt	Solvens	Aufarbeitung Produkt	Solvens <sup>a)</sup>	Reinausb. g	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S
1a	900 ml H <sub>2</sub> O	2h; Tetraethyl- ammonium- cyanat <sup>17)</sup>	600 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	155.0	284 <sup>b)</sup>	2160 (OCN)	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (172.3)	Ber. 62.74 Gef. 62.74	11.71 12.00	16.26 16.42	—
1b	3000 ml 50proz. EtOH	2i; Tetraethyl- ammoniumcyanat	800 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	267.4	86–88	2160 (OCN)	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O (284.5)	Ber. 71.76 Gef. 71.64	12.75 12.91	9.84 9.73	—
1a	1500 ml H <sub>2</sub> O	2j; Tetraethyl- ammonium- thiocyanat <sup>20)</sup>	400 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	181.7	242	2050 (SCN)	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S (188.3)	Ber. 57.40 Gef. 56.83	10.71 10.81	14.88 15.06	17.05 16.81
1b	3000 ml 50proz. EtOH	2k; Tetraethyl- ammonium- thiocyanat	600 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	288.5	119–120	2050 (SCN)	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S (300.5)	Ber. 67.94 Gef. 67.45	12.02 12.05	9.32 9.34	10.67 10.89
1a	1000 ml H <sub>2</sub> O	2l; Tetraethyl- ammonium- nitrit <sup>19)</sup>	300 ml CHCl <sub>3</sub>	148.0	228	1230 (NO <sub>2</sub> )	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (176.3)	Ber. 54.51 Gef. 54.27	11.44 11.49	15.89 14.95	—
1b	3000 ml 50proz. EtOH	2m; Tetraethyl- ammoniumnitrit	500 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	274.0	106–108	1230 (NO <sub>2</sub> )	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (288.4)	Ber. 66.60 Gef. 66.86	12.16 12.31	9.71 9.99	—
1c	200 ml H <sub>2</sub> O	2n; Triethylmethyl- ammoniumnitrit	400 ml CHCl <sub>3</sub>	112.0	258	1230 (NO <sub>2</sub> )	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (162.2)	Ber. 51.82 Gef. 51.56	11.18 11.28	17.27 17.43	—
1e	700 ml 60proz. EtOH	2o; Tributylethyl- ammoniumnitrit	500 ml CHCl <sub>3</sub>	250.0	58–62	1230 (NO <sub>2</sub> )	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber. 64.57 Gef. 64.20	12.34 12.53	10.76 10.86	—

a) Zur Aufnahme des Rohprodukts.

b) Lit. 17; 258–260°C.

ammoniumbromid, rührt 12 h bei Raumtemp., saugt ab, engt i. Vak. zur Trockene ein und trocknet im Exsikkator über Kaliumhydroxid. — Ergebnisse in Tabelle 2.

Tabelle 2. Aus Tetraalkylammoniumbromiden erhaltene Tetraalkylammoniumthiocyanate 2

Nr.	-thiocyanat	Ausbeute g %	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)		C	Analyse H N S		
2j	Tetraethyl- ammonium- <sup>20)</sup>	18.6 99	242	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S (188.3)	Ber. 57.40 Gef. 57.49	10.71 10.72	14.88 15.01	17.05 16.89	
2k	Tetrabutyl- ammonium-	29.9 100	119–120	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S (300.5)	Ber. 67.94 Gef. 67.93	12.02 11.90	9.32 9.59	10.67 10.63	

*Trialkylmethylammoniumchloride 3 aus tertiären Aminen und Chlorameisensäure-methylester.* — *Allgemeine Vorschrift:* Zu 0.2 mol tertiärem Amin in 130 ml Dichlormethan wird bei –15°C (Eis-Kochsalz-Kühlung) eine Lösung von 0.2 mol Chlorameisensäure-methylester in 50 ml Dichlormethan unter Rühren zugetropft. Man läßt über Nacht stehen und erhitzt danach zum Sieden bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 1 h). Die Verbindung 3a wird aus der Lösung mit Ether gefällt; bei den Substanzen 3b–d wird das Dichlormethan i. Vak. abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. — Die Daten der Verbindungen 3 sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Aus tertiären Aminen und Chlorameisensäure-methylester dargestellte Trialkylmethylammoniumchloride 3

Nr.	-chlorid	Ausbeute g %	Schmp. [°C] (Umkrist. aus)	Summen- formel (Molmasse)		C	Analyse H Cl N	
3a	Triethyl- methyl- ammonium-	30.3 100	310 [Zers.] <sup>a)</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> ClN (151.7)	Ber. 55.43 Gef. 55.69	11.96 12.03	23.38 22.82	9.24 9.37
3b	Tributyl- methyl- aminonium-	42.0 91	108 – 110 (Essigester)	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> ClN (235.8)	Ber. 66.22 Gef. 66.10	12.82 12.63	15.03 14.85	5.94 6.07
3c	N,N-Di- methylpyrro- lidinium-	22.0 81	350 (Zers.) (Acetonitril/ Ether)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ClN (135.6)	Ber. 53.12 Gef. 52.83	10.41 10.45	26.14 26.31	10.33 10.29
3d	N,N-Di- methyl piperidinium-	25.6 85	280 [Zers.] <sup>b)</sup> (Essigester/ 2-Propanol)	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ClN (149.7)	Ber. 56.17 Gef. 56.17	10.78 10.97	23.70 23.70	9.36 9.59

a) Lit.<sup>26)</sup>: 284°C.

b) Lit.<sup>27)</sup>: 324–325°C.

*Tetraalkylammonium-tetrafluoroborate 1 aus Tetraalkylammoniumbromiden und -chloriden mit Bortrifluorid-dimethylether.* — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einem Gemisch aus 1 mol Bromid oder Chlorid und 150 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 2.1 mol Bortrifluorid-dimethylether. Man erhitzt 2–18 h auf 50–80°C (vgl. Tabelle 4) bis die Gasentwicklung (Methylbromid bzw. -chlorid) beendet ist. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. wird

<sup>26)</sup> E. Grovenstein Jr., E. P. Blanchard, D. A. Gordon und R. W. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. 81, 4842 (1959).

<sup>27)</sup> V. M. Solowjew und A. P. Skoldinow, Zh. Obshsh. Khim. 32, 439 (1962).

Tabelle 4. Aus Tetraalkylammoniumbromiden und -chloriden erhaltene Tetraalkylammonium-tetrafluoroborate 1

Ausgangs- substanz	-tetrafluoro- borat	Nr.	Reakt.-Zeit und -Temp.	Ausbeute g %	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
Tetraethyl- ammoniumbromid	Tetraethyl- ammonium	1a	18°C, 50 h 4°C, 80 h	204.0 94	365 – 367 <sup>a)</sup> (Ethanol)	$C_8H_{20}BF_4N$ (217.1)	Ber. 44.28	9.26	6.46
							Gef. 44.47	9.14	6.30
Tetraethyl- ammoniumbromid	Tetraethyl- ammonium	1b	18°C, 50 h	207.5 63	161 <sup>b)</sup> (10proz. Ethanol)	$C_{16}H_{36}BF_4N$ (329.3)	Ber. 58.35	11.01	4.27
							Gef. 58.58	11.32	4.18
<i>N,N</i> -Dimethylpiperidi- niumchlorid (3d)	<i>N,N</i> -Dimethyl- piperidinium	1f	4°C, 50 h	150.8 75	318 (Ethanol)	$C_7H_{16}BF_4N$ (201.0)	Ber. 41.82	8.02	6.97
							Gef. 41.74	8.27	7.13
<i>N,N</i> -Dimethylpyrrolidi- niumchlorid (3e)	<i>N,N</i> -Dimethyl- pyrrolidinium	1p	4°C, 60 h	172.0 92	332 (Ethanol)	$C_6H_{14}BF_4N$ (187.0)	Ber. 38.53	7.55	7.49
							Gef. 38.46	7.86	7.60

a) Lit.<sup>29)</sup>: 365 – 368°C.b) Lit.<sup>29)</sup>: 155°C.

umkristallisiert. – Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Verbindungen 1 sind in Tabelle 4 angegeben.

*Trialkylmethylammonium-tetrafluoroborate 1 aus tertiären Aminen, Chlorameisensäuremethylester und Bortrifluorid-dimethylether.* – Allgemeine Vorschrift: Zu 1 mol tertiärem Amin in 600 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung (Temp. des Reaktionsgemisches  $-15^{\circ}\text{C}$ ) 1 mol Chlorameisensäuremethylester in 150 ml Dichlormethan, läßt 12 h stehen und erhitzt bis zum Ende der Kohlendioxidentwicklung (ca. 1 h) zum Sieden. Man kühlt auf Raumtemp., gibt 2 mol Bortrifluorid-dimethylether zu und erhitzt 6 h zum Sieden. Die Lösungsmittel werden i. Vak. abdestilliert; der Rückstand wird umkristallisiert. – Ergebnisse in Tabelle 5.

Tabelle 5. Aus tertiären Aminen, Chlorameisensäuremethylester und Bortrifluorid-dimethylether dargestellte Trialkylmethylammonium-tetrafluoroborate 1

Nr.	-tetrafluoroborat	Ausbeute		Schmp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
		g	%			C	H	N
1c	Triethylmethyl-	168.5	83	336 (Ethanol)	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{N}$ (203.0)	Ber. 41.10 Gef. 41.13	8.94 8.98	6.90 6.82
1d	Tributylmethyl-	204.0	71	152 (Wasser)	$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{N}$ (287.2)	Ber. 54.36 Gef. 54.20	10.53 10.80	4.88 4.98

*Tributylethylammonium-tetrafluoroborat (1e):* Zu 92.7 g (0.5 mol) Tributylamin in 100 ml Dichlormethan gibt man bei Eiskühlung unter Rühren 95.0 g (0.5 mol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat. Nach 6stdg. Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingengt. Ausb. 86.0 g (57%); Schmp.  $165^{\circ}\text{C}$  (aus Essigester).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{N}$  (301.3) Ber. C 55.80 H 10.70 N 4.65 Gef. C 55.85 H 11.05 N 4.90

*N,N-Diethylpiperidinium-tetrafluoroborat (1g):* Zu 11.30 g (0.1 mol) N-Ethylpiperidin in 10 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung 19.10 g (0.10 mol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml Dichlormethan. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. zur Trockene eingengt. Ausb. 20.2 g (88%); Schmp.  $287-289^{\circ}\text{C}$  (nach Umfällung aus Ethanol/Ether).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}$  (229.1) Ber. C 47.18 H 8.80 N 6.12 Gef. C 47.26 H 8.98 N 6.18

*Löslichkeit der Salze 2:* Näherungsweise Richtwerte wurden dadurch bestimmt, daß je 0.5 g 2 unter Rühren so lange bei Raumtemp. mit Lösungsmittel versetzt wurden, bis vollständige Auflösung eingetreten war. – Ergebnisse in Tabelle 6.



Tabelle 6. Näherungswerte von Löslichkeiten einiger Tetraalkylammoniumsalze 2 in verschiedenen Solventen bei Raumtemperatur

Nr.	Gelöstes Salz Name	<i>N,N</i> -Dimethyl- formamid	Menge 2 (g), die sich in 100 ml des folgenden Lösungsmittels löst					Benzol
			Aceto- nitril	Aceton	Chloroform	Dichlor- methan	Tetrahydro- furan	
2a	Tetraethylammoniumcyanid	15	35	0.8	—	25	—	—
2b	Tetrabutylammoniumcyanid	50	70	60	—	80	40	25
2c	Triethylmethylammoniumcyanid	30	120	—	—	40	—	—
2d	Tributylmethylammoniumcyanid	40	100	—	—	50	—	—
2h	Tetraethylammoniumcyanat	25	40	3.5	—	40	—	—
2i	Tetrabutylammoniumcyanat	80	45	50	—	40	—	—
2j	Tetraethylammoniumthiocyanat	65	50	15	—	50	40	45
2k	Tetrabutylammoniumthiocyanat	100	150	120	70	60	—	—
2l	Tetraethylammoniumnitrit	15	50	—	150	170	120	120
2m	Tetrabutylammoniumnitrit	150	150	150	40	40	—	—
2n	Triethylmethylammoniumnitrit	90	100	5	100	100	150	100
					41	54	—	—

[80/78]